

(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.  
 B01J 19/08

(11) 공개번호 특2002-0003367  
 (43) 공개일자 2002년01월12일

(21) 출원번호 10-2001-7009944  
 (22) 출원일자 2001년08월07일  
 번역문제출원일자 2001년08월07일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2000/08584 (87) 국제공개번호 WO 2001/42526  
 (86) 국제출원출원일자 2000년12월04일 (87) 국제공개일자 2001년06월14일  
 (81) 지정국 국내특허 : 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 사  
 이프리스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드  
 이탈리아 툐센부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 터키

(30) 우선권주장 JP-P-1999-00351546 1999년12월10일 일본(JP)  
 (71) 출원인 도카로 가부시키가이샤 나카하라 아키라  
 일본 효고켄 고베시 히가시나다쿠 후카에기타마치 4쵸메 13반 4고도쿄 일렉  
 트론 가부시키가이샤 히가시 태초로  
 일본국 도쿄도 미나토쿠 아카사카 5-3-6  
 (72) 발명자 하라다요시오  
 일본674-0057호고켄아카시시 오쿠보쵸다카오카1쵸메8반18고  
 다케우치준이치  
 일본658-0012호고켄고베시히가시나가쿠흔조쵸2쵸메5반12고706  
 하마구치다쓰야  
 일본226-0002가나가와肯요코하마시미도리쿠히가시흔고4쵸메13반12  
 고빌라인6102고시쵸  
 나가야마노부유키  
 일본407-0003아마나시肯나라사기시후지이쵸기타기조2381반지노1도쿄일렉트론  
 야마나시가부시키가이샤내  
 미즈하시고지  
 일본407-0003아마나시肯나라사기시후지이쵸기타기조2381반지노1도쿄일렉트론  
 야마나시가부시키가이샤내  
 (74) 대리인 정진상. 박종혁. 이기석

심사참고 : 없음

(54) 플라즈마처리 용기 내부재 및 그 제조방법

#### 요약

할로겐 가스가 함유되도록한 환경 하에서의 화학적 부식과 내플라즈마에로전성이 우수한 플라즈마처리 용기 내부재와, 그 유리한 제조방법과를 제안하는 것을 목적으로 하고, 그것은 기재의 표면이, 언더코트로서 형성된 금속피막과 그 언더코트상에 중간층으로서 형성된  $Al_2O_3$  피막과 그리고 그 중간층상에 톱코트로서 형성된  $Y_2O_3$  용사피막으로 이루어진 다층상 복합층에 의하여 피복된 부재이다.

#### 색인어

플라즈마처리, 용기, 내부재, 금속피막, 용사피막

#### 영세서

#### 기술분야

본 발명은 내플라즈마에로전성(plasma erosion resistance)에 우수한 플라즈마처리 용기 내부재와 그 제조방법에 관한 것이다.

특히 본 발명은 할로겐원소를 함유한 처리가스를 사용하는 플라즈마 분위기에서의 플라즈마 처리에 조응하여 사용되는 부재 예컨대 데포실드, 배풀 플레이트, 포커스링, 인솔레이터링, 실드링, 벨로우즈커버, 전극

또한 본 발명은 반도체 제조장치의 외에, 액정디바이스 제조장치의 분야 등에 있어서 플라즈마처리 용기내 부품에 대하여 적용이 가능하다.

### 배경기술

일반적으로 반도체와 액정디바이스 등의 제조 프로세스에서는 각종 처리에 있어서,  $BF_3$ 나  $NF_3$ 와 같은 플루오르화물,  $BCl_3$ 나  $SnCl_4$  등의 염화물,  $HBr$ 과 같은 브롬화물 등이 처리가스로서 사용되기 때문에, 처리용기내의 부재가 현저하게 부식손모한다는 문제점이 있다.

예컨대, 반도체 제조장치의 플라즈마처리 용기내에 사용되는 재료로서는 Al이나 Al 합금 등의 금속재료, 금속재료 표면에 피복되는 Al의 양극산화막, 봉소 카바이드 등의 용사피막,  $Al_2O_3$ 나  $Si_3N_4$  등의

소결체피막, 혹은 플루오르수지나 애플시수지 등의 고분자피막이 알려져 있다. 이들의 재료는 부식성이 강한 할로겐이온에 접하면, 화학적 손상을 받거나,  $SiO_2$ ,  $Si_2N_4$  등의 미립자, 및 플라즈마에 의하여 예기된 이온에 의하여, 예로전 손상을 받는 것이 알려져 있다.

특히, 할로겐화합물을 사용하는 프로세스에서는 반응의 보다 한층의 활성화를 도모하기 위해 때때로 플라즈마가 사용된다. 그러나 이와같은 플라즈마 사용 환경하에서는 할로겐화합물을 해리하여 대단히 부식성이 강한 원자상의 F, Cl, Br, I 등을 발생한다. 이 경우에 있어서, 만일 그 환경중에  $SiO_2$ 나  $Si_3N_4$ , Si, W 등의 미분말상 고형물이 존재하면, 플라즈마처리 용기내에 사용되고 있는 부재는 화학적 부식과 동시에, 상기 미립자에 의한 예로전 손상의 양쪽의 작용을 강하게 받는 것이 된다.

더구나, 플라즈마가 예기된 환경은 Ar 가스와 같이 부식성이 없는 기체라도 이온화하여, 이것이 고체면에 강하게 충돌하는 현상(이온붐바르드먼트)가 발생함으로, 상기 용기내에 배열설치되어 있는 각종 부재는 보다 한층 강한 손상을 받는 것이다.

증래, 이러한 화학적 부식이나 예로전 손상을 받은 경우에 적용되는 기술로서는  $Al_2O_3$  박막의 피막을 형성하는 방법등이 있었다. 그러나, 이 기술은 다음과 같은 문제점이 있었다.

(1) Al 및 Al 합금을 양극산화처리하여 부식성을 부여한  $Al_2O_3$  막(알루마이트)를 피복한 재료에 대하여는 할로겐 가스를 함유한 분위기 중에서 플라즈마에로전을 받으면 수명이 짧다는 문제가 있다. 또, Al을 함유한 피막임으로  $AlF_3$ 의 파티클이 발생하여, 제조하는 반도체의 제품 불량을 초래할 염려가 있다.

(2) 부재표면에, PVD법이나 CVD법에 의하여, Sc, Y, La, Ce, Yb, Eu, Dy 등의 주기율표 제3a족 원소의 산화물, 탄화물, 질화물, 플루오르화물 등의 치밀한 피막을 형성하거나,  $Y_2O_3$ 의 단결정을 적용하는 기술이 있다(일본국 특개평 10-4083호 공보). 그러나 이 기술은 성막속도가 늦고 생산성이 떨어지는 외에 복수의 피막부재를 동시에 형성(복합피막) 할수 없다는 문제가 있다.

그래서, 본 발명의 목적은 할로겐가스가 함유되는 환경하에서의 화학적 부식에 의한 손상과 플라즈마에로전에 의한 손상에 대한 저항력이 큰, 플라즈마처리 용기 등의 표면처리부재와 그것의 유리한 제조방법을 제안하는 것에 있다.

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 개시

본 발명은 증래기술이 안고 있는 상기한 문제 및 결점을 이하에 요약하여 기술하는 해결수단의 채용에 의하여 극복한 것이다. 즉, 본 발명의 구성을 정리하면 다음과 같다.

(1) 기재의 표면에, 용사법에 의하여 기공률 0.2 내지 10%, 두께 50 내지 200 $\mu m$ 의  $Y_2O_3$  용사피막 만으로 이루어진 층을 형성하여 이를 피복부재인 것.

(2) 부식성이 강한 환경의 경우, 예컨대 할로겐화합물을 함유한 분위기중에 있어서 플라즈마 발생조건 하에서, 기재의 표면에, 언더코트로서, 바람직하게는 용사법에 의해,  $Y_2O_3$  용사피막과의 밀착성이 우수한, Ni 및 그의 합금, W 및 그 합금, Mo 및 그 합금, Ti 및 그 합금 중에서 선택되는 1종 이상의 금속·합금의 피막을 50 내지 500 $\mu m$ 의 두께로 피복하여, 그리고 그의 언더코트상에,  $Y_2O_3$  용사피막을 50 내지 2000 $\mu m$  두께로 시공하여 복합층을 형성하여 이를 피복부재인 것.

(3) 부식성이 보다 강한 환경의 경우, 기재의 표면에, 상기 금속피막(바람직하게는 용사피막)을 언더코트로서 시공한 후, 그 언더코트상에, 중간층으로서  $Al_2O_3$ 의 피막(바람직하게는 용사피막)을 형성하여, 더우기 그 중간층상에, 롤코트로서 용사에 의하여 상기  $Y_2O_3$  용사피막을 형성하여 이룬 다층상 복합층을 형성한 피복부재인 것.

(4) 또, 부식성이 보다 강한 환경의 경우, 기재의 표면에, 금속피막(바람직하게는 용사피막)을 언더코트로서 시공한 후, 그 언더코트상에, 중간층으로서  $Al_2O_3$ 와  $Y_2O_3$ 의 혼합물의 피막(바람직하게는 용사피막)을 형성하여, 더우기 그 중간층상에, 롤코트로서 용사법에 의하여  $Y_2O_3$  용사피막을 형성한 다층상 복합층을 형성하여 이룬 피복부재인 것.

(5) 또한, 상기 방법에 있어서, 기재의 표면에 직접 또는 언더코트나 중간층을 시공한 위에 간접적으로 형성하는  $Y_2O_3$  용사피막은 순도 95% 이상의  $Y_2O_3$  분말을 사용하여, 이 분말을 대기중에서 플라즈마 용사하든가, 실질적으로 산소를 함유하지 않은 Ar 가스의 감압분위기 하에서 플라즈마 용사하든가, 혹은 고속 프레

그 중에서도, Ar 가스 감압플라즈마 용사에 의한 방법이 내식성의 개선에도 유효하다.

### 발명을 실시하기 위한 척량의 형태

발명자들의 연구에 의하면, 종래기술이 안고 있는 상기한 문제에 대하여, 그 해결을 위해서 연구한 결과, 플라즈마처리 용기 내부재의 손상은 할로겐 가스에 의한 화학적 부식에 의한 손상과, 플라즈마에로전에 의한 손상인 것을 밝혀냈다. 그리고, 상기 부재가 플라즈마에 의하여 여기된 할로겐을 함유한 분위기 중에서 사용되는 경우에는 특히 내플라즈마에로전성을 기인으로 하는 손상을 방지하는 일이나 말로 중요하며, 그러면 화학적 부식방지에 대하여도 유효하게 작용한다는 의견을 얻었다.

그래서 본 발명에서는 주로, 내플라즈마에로전성에 대하여 유효한 피막의 형성에 대하여 연구하였다. 그 결과로서, 위에 개재한 본 발명에 관한 부재를 개발하였다.

즉, 그 과제해결의 수단으로서 채용한 본 발명은 기본적으로는 금속, 세라믹스, 탄소재료 등의 기재표면에 용사법에 의하여,  $Y_2O_3$  만으로 이루어진 용사피막을 형성한 것이다. 그리고 이러한 부재가 사용되는 환경의 부식성이 강한 경우에는 상기  $Y_2O_3$  용사피막의 아래에, 내할로겐가스 부식성의 강한 특성을 표시하는 금속의 언더코트를 마련하는 동시에, 더우기는  $Al_2O_3$ 나  $Y_2O_3$ 의 중간층도 마련하여 복합화시킨 것을 개발하였다.

이하, 본 발명에 관한 부재의 구성에 대하여 상세하게 설명한다.

#### (1) 기재에 대하여

상기 용사피막의 시공대상으로 이루어진 기재로서는 스텐레스강을 포함한 각종의 강, 알루미늄 및 알루미늄 합금, 텅스텐 및 텅스텐 합금, 티탄 및 티탄합금, 몰리브덴 및 몰리브덴 합금 및 탄소 및 산화물계, 비산화물계 세라믹스 소결체 혹은 탄소질 재료등이 적합하다.

또한, 구리 및 구리합금은 플라즈마에로전이나 할로겐화합물에 의한 부식작용에 의하여 방출되어, 환경오염의 원인으로 봄으로 바람직하지 않다. 따라서, 만일 장치의 구성상, 구리 및 구리합금의 사용이 필요한 경우는 전기도금, 화학도금, 증착등의 수단으로 Cr, Ni 등으로 피복하여 둘 필요가 있다.

#### (2) 피막구성에 대하여

상기 기재표면에의 피막의 형성은 기재를 플라스트 처리한 후,  $Y_2O_3$ 를 직접적으로 용사하여 성막하든가, 또는 기재 표면에 우선 언더코트 층으로서, 내할로겐 가스부식성이 강한 금속재료로 이루어진 피막을 PVD처리, CVD처리 또는 용사처리하여 형성하고, 그 언더코트상에  $Y_2O_3$  분말을 롬코트로서 용사하여 복합층으로 한 것이 바람직하다. 이 경우에 있어서, 상기 금속 언더코트(용사피막등)은 막두께는 50 내지 500 $\mu m$ 의 범위내로 한다. 언더코트층이 50 $\mu m$  보다 얕으면 언더코트로서의 작용효과가 약하고, 한편 500 $\mu m$ 를 초과하는 두께에서는 효과가 포화함으로 비후화의 의미가 없으며, 득책이 아니기 때문이다.

이러한 언더코트용 금속 재료로서는 니켈 및 니켈 합금, 텅스텐 및 텅스텐 합금, 몰리브덴 및 몰리브덴 합금, 티탄 및 티탄 합금 등이 적합하다.

한편, 롬코트로 이루어진  $Y_2O_3$  용사피막은 기재표면에 직접 시공한 것이라면 또, 상기 언더코트상에 용사하여 복합층으로 한 것이라도 더욱이는 중간층으로서  $Al_2O_3$ 나  $Al_2O_3 + Y_2O_3$  피막을 설치한 경우라도, 어느쪽이든 50 내지 2000 $\mu m$ 의 두께로 시공하는 것이 바람직하다. 그 이유는 50 $\mu m$  보다 얕은 층에서는 플라즈마에로전에 의한 손상의 방지에 대하여 효과가 적고, 한편, 2000 $\mu m$  보다 두껍게하여도 효과가 포화하여 경제적이 아닌 때문이다.

또한 롬코트의  $Y_2O_3$  용사피막의 기공율은 0.5 내지 10%의 범위가 좋다. 0.5% 이하의 피막은 용사법에서는 제조가 곤란하며 또, 10% 이상의 기공율의 피막에서는 내식성, 내플라즈마에로전성이 떨어지기 때문이다.

#### (3) 부재 척표면층의 $Y_2O_3$ 용사피막에 대하여

본 발명의 가장 특징으로 하는 구성은 기재의 척표면층의 구성으로서, 할로겐가스를 함유하는 분유기중에서 내플라즈마에로전성을 나타내는 재료로서  $Y_2O_3$ 를 채용하여, 이것을 용사층으로서 피복형성하는 것에 있다. 즉, 본 발명자들의 연구에 의하면,  $Y_2O_3$ 는 비중이 4.84, 융점이 2410°C로, 산소와의 화학적 결합력이 강하기 때문에, 할로겐가스를 함유한 분위기 중에서 플라즈마에로전 작용을 받아도 안정된 상태를 유지하는 것을 안다. 단, 이  $Y_2O_3$ 에 대하여는 순도가 95% 이상의 것을 사용하는 것이 필요하며, Fe, Mg, Cr, Al, Ni, Si 등의 불순물이 산화물로서 함유되어 있으면 내에로전성이 저하함으로 바람직하지 않다. 98% 이상의 순도의 것이 보다 바람직하다.

또한 이  $Y_2O_3$  용사피막의 바로 아래에 형성시키는 중간층의  $Al_2O_3$ 는 화학적으로 안정된 위에, 대기플라즈마 용사나 감압 플라즈마 용사 환경하에 있어서도 변화가 적고,  $Y_2O_3$ 의 내플라즈마에로전성을 보상하는 작용을 지닌다.

#### (4) 피복방법

##### a. 용사피막의 형성

본 발명에 있어서는 적어도 척표층 롬코트의  $Y_2O_3$  피막은 용사피막으로 한다. 그리고 바람직하게는 이 롬코트 용사피막 아래에는 이 피막을 더욱이 강화하는 의미에서 전체의 피막구성을 다음과 같은 다층 구조로 하는 것이 바람직하다.

즉, 기재의 표면에, 금속 용사피막의 언더코트를 시공한 후, 그위에  $Al_2O_3$  용사피막 또는 경사배합에 관한

형성하는 것이다.

이와같은 피막구성이 바람직한 이유는 금속사피막에 비교하여 내식성, 내플라즈마에로전성에 수한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 중간층으로서 형성하는 것으로, 용사피막을 다층구조화하여, 피막의 관통기공을 적게하여 내식성, 내에로전성을 향상시킬 수가 있기 때문이다. 더구나, 중간층으로서의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 언더코트 및 롬코트의 양쪽 모두 양호한 밀착성을 발휘한다. 이 의미에 있어서, 중간층은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 혼합물을 층으로 하는 것이 보다 바람직하고, 이경우, 언더코트 측의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  농도를 높게하는 한편, 롬코트 측에서는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  농도가 높게 되도록 한 경사배합에 관한 혼합층으로 하는 것이 바람직하다. 이와같은 중간층의 형성은 용사법을 재용하면 용이하게 시공할 수가 있음으로, 중간층이 용사피막으로서 형성되는 것은 바람직한 실시형태라고 하겠다. 또한 중간층의 두께는 롬코트의  $\text{Y}_2\text{O}_3$  용사피막과 동일한 범위가 적합하다.

본 발명에 있어서, 금속이나  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 용사피막을 형성하는데에는 대기플라즈마 용사법 또는 실질적으로 산소를 함유하지 않는 분위기 중에서의 플라즈마 용사법이 적합하나 고속플레임 용사나 폭발용사법에 의한 시공도 가능하다.

#### b. CVD법 및 PVD법에 의한 언더코트, 중간층의 형성

CVD 법에서는 소요의 금속할로겐 화합물의 증기를 수소등에 의하여 활원석출시켜, 그후 산소 또는 산소 화합물에 의하여 산화시키는가, 대기중에서 가열함으로서, 산화물 피막에 변화시킴으로써 성막을 한다.

한편, PVD 법에서는 소결체 또는 분말을 원료로 하여, 이것에 전자빔을 조사하여 휘산시켜, 이것을 기재표면에 석출시킴으로써 성막한다.

일반적으로, CVD법, PVD법에 의한 피막의 형성은 박막(예컨대 50 $\mu\text{m}$  전후)의 시공에 적합하다.

#### (5) 본 발명에 관한 부재의 사용환경에 대하여

본 발명에 관한 부재표면에 피복한  $\text{Y}_2\text{O}_3$  용사피막은 할로겐 화합물을 함유한 분위기하에서 발생하는 플라즈마 환경하에서 사용하는 경우에 특히 유용하다.

물론, 할로겐원소 또는 할로겐 화합물을 함유하지 않은  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  등의 분위기하에 있어서 플라즈마에로전 작용에 대하여도 본 발명은 유효하며, 이 경우는 특히 할로겐원소, 화합물을 함유하는 분위기에 비교하여, 에로전 손상이 완만함으로, 본 발명에 관한 피막피복 부재는 장기간에 걸쳐서 안정된 성능을 발휘한다.

#### 실시예

##### 실시예 1

본 실시예에서는 알루미늄제 시험판(치수: 폭 50 $\text{mm}$  × 길이 50 $\text{mm}$  × 두께 5 $\text{mm}$ )의 편면을 블라스트 처리에 의하여 조면화한 후,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  용사재료를 사용하여 대기플라즈마 용사법과 Ar 가스로 분위기 압력을 50 내지 200hPa로 제어한 감압 플라즈마 용사법에 의하여, 각각 약두께 300 $\mu\text{m}$ 의  $\text{Y}_2\text{O}_3$  용사피막을 형성하였다.

또, 알루미늄제 시험판의 편면에 대기플라즈마 용사법에 의하여, Ni-20% Al 합금의 언더코트를 약두께 100 $\mu\text{m}$  두께로 시공한 뒤에 상기  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 롬코트로서 300 $\mu\text{m}$  두께로 피복한 것을 제작하였다.

그후, 이들의 시험판표면에 형성되어 있는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  용사피막의 기공율, 밀착강도 및 열충격시험(500°C에 유지되어 있는 전기로 중에서 20분간 가열을 한 후, 노밖에에서 공냉의 조작을 1사이클로서 10사이클 반복시험)을 행하였다. 또한 비교에로서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 용사피막에 대하여도 같은 조건, 같은 공정에서 시행한 것을 공시하였다.

표 1은 이때의 시험결과를 간추린 것이다.

본 발명에 적합하는 피막은 시험판의 표면에  $\text{Y}_2\text{O}_3$  피막을 직접 피복한 것(No.1, 3)을 비롯하여, 언더코트를 시행한 위에,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  피막을 형성한 것(No.2, 4)을 포함한 모두의 피막이 양호한 밀착성과 내열충격성을 나타내고,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  피막에 비교하여도 전혀 손색이 없다. 특히 감압 플라즈마 용사법으로 형성된  $\text{Y}_2\text{O}_3$  피막은 대기용사법의 피막에 비교하여 기공율이 적음으로 양호한 내식성도 기재할 수 있다.

[표 1]

No.	용사법	피막의 구성		기공율 (%)	밀착강도 (MPa)	열충격시험 외관 눈으로 봄	비 고
		언더코트	롬코트				

	내기	재료	구조	온도	박리	
2	플라즈마	Ni-20Al	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6~8	38~41	박리없음
3	감압	없음	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2~3	40~41	박리없음
4	플라즈마	Ni-20Al	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3~4	40~44	박리없음
5	대기	없음	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8~12	38~42	박리없음
6	플라즈마	Ni-20Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9~12	35~44	박리없음
7	감압	없음	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5~5	38~44	박리없음
8	플라즈마	Ni-20Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6~7	39~43	박리없음

(비고)

- (1) 피막두께: 언더 코트 100 $\mu\text{m}$  톱 코트 300 $\mu\text{m}$
- (2) 밀착강도 JIS H8666 세라믹 용사 피막시험방법 규정의 밀착강도 시험법에 의함.
- (3) 열충격시험: 500°C × 20min → 실온(공냉) 반복 10회 후의 외관 관찰.

실시예 2

본 실시예에서는 50 $\text{mm} \times 100\text{mm} \times 5\text{mm}$  두께의 알루미늄제 기재를 사용하여, 표 2에 나타낸 바와 같은 표면처리를 시행한 후, 각각의 기재에서 차수 20 $\text{mm} \times 20\text{mm} \times 5\text{mm}$ 의 시험편을 잘라내고, 더욱이 표면처리면이 10 $\text{mm} \times 10\text{mm}$ 의 범위가 노출하도록 다른 부분을 마스크하여 하기 조건에서 20시간 조사하여, 플라즈마에로전에 의한 손상량을 감독 두께로 하여 구하였다.

(1) 가스분위기와 유량조건

CF<sub>4</sub>, Ar, O<sub>2</sub>의 혼합가스를 하기조건의 분위기로 하였다.

$$\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{O}_2 = 100/1000/10 \quad (\text{1분간 당의 유량 } \text{ml})$$

(2) 플라즈마 조사 출력

고주파 전력: 1300W

압력 : 133.3Pa

그 시험 결과를 표 2에 도시하였다. 본 표 2에 도시한 결과에서 명백한 바와 같이 비교예(현행기술)에 의한 양극산화피막(No.8)을 비롯하여, B<sub>4</sub>C 용사피막 (No.10)은 어느 것이나 플라즈마에로전에 의한 손상량이 크고, 실용적이 아닌 것을 엿볼수 있다. 단 비교예에 있어서도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용사피막(No.9)는 비교적 양호한 내플라즈마에로전성을 나타내었다.

이것에 대하여 본 발명의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용사피막은 극히 우수한 내플라즈마에로전성을 발휘하여, 할로겐화합물을 함유한 분위기하에 있어서도 양호한 성능을 유지하는 것이 인정되었다.

[표 2]

No.	용사법	표면처리법	언더 코트의 유무	에로전 손실 깊이( $\mu\text{m}$ )	비고
1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99.9%)	용사	유	6.2	실 시 예
2			무	6.1	
3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99.8%)	용사	유	7.6	
4			무	7.2	
5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99.5%)	용사	유	6.5	
6			무	6.3	

8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	양극산화	무	39.5	비 교 예
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	용사	유	8.1	
10	B <sub>4</sub> C	용사	유	28.0	
11	석영	-	무	39.0	

(비고)

- (1) 용사는 대기플라즈마 용사법을 사용. 언더코트의 막두께 80μm Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 룹코트의 막두께는 200μm로 성막.
- (2) 언더코트의 재질은 80% Ni-20% Al.
- (3) 양극산화는 JIS H9601 규정의 AA25에 준하여 성막시킨 것이다.

### 실시예 3

본 실시예에서는 폭 50mm × 길이 100mm × 두께 5mm의 알루미늄제 기재상에 언더코트로서 80% Ni-20% Al를 80μm, 중간층으로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50vol% / Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50vol%의 혼합물을 100μm, 그 위에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 200μm 두께로, 각각 대기플라즈마 용사법에 의하여 성막한 후, 실시예 2의 조건에서 플라즈마에로전 시험을 실시하였다.

그 결과, 본 발명의 용사피막은 최표층부(톱코트)에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용사피막을 형성하여 있는 한, 중간층으로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합물층을 배열설치하여도, 내플라즈마에로전성에는 영향을 받지 않고, 20시간의 조사에서 6.1 내지 7.5μm의 소실이 인정된 것에 지나지 않고, 다층구조 피막에서도 충분한 성능을 발휘하는 것이 인정되었다.

### 실시예 4

본 실시예에서는 현행의 알루미늄제 기재를 양극산화(알루마이트처리) 한 시험편과, 기재상에 언더코트로서 80% Ni-20% Al의 합금피막을 100μm 두께로 피복하여, 그 위에 룹코트로서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막을 250μm, 각각 플라즈마 용사법에 의하여 형성된 시험편을 사용하여, 하기의 조건에서 플라즈마 에칭을 행하고, 에칭에 의하여 각기어서 비산하는 파티클(입자)의 수는 같은 챔버내에 정차한 직경 8인치의 실리콘 웨이퍼의 표면에 부착하는 입자수에 의하여 비교하였다. 또한 부착하는 입자수는 표면검사장치에 의하여 조사하여, 대체로 입경 0.2μm 이상의 입자를 대상으로 하여 행하였다.

#### (1) 가스분위기와 유량조건

CHF<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, Ar을 각각 하기와 같은 혼합비<sup>1</sup>로 유동하였다.

$$\text{CHF}_3/\text{O}_2/\text{Ar} = 80/100/160 \text{ (1분간당의 유량 ml)}$$

#### (2) 플라즈마 조사출력

고주파전력: 1300W

압력 : 4Pa

온도 : 60°C

본 실험결과, 양극산화(알루마이트막)한 시험편에서, 플라즈마 조사 17.5시간 후, 일반적인 챔버내의 파티클 관리처의 30개를 초과 25시간 후에서는 150개 이상으로 되었다. 이 파티클의 조성은 Al, F로 이루어진 것이다.

이것에 대하여, 본 발명에 적합한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용사피막에서는 70시간 조사후가 되어서야 간신히 관리 한계치를 초과하는 정도에 멈추고, 우수한 내플라즈마에로전성을 나타내었다.

### 산업상 이용가능성

이상 설명한 바와 같이 본 발명에 의하면, 금속질 또는 비금속질 기재상에, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용사피막을 직접 형성하든가, 금속질의 언더코트를 시공한 위에, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용사피막을 형성한 부재에서는 할로겐 화합물을 함유한 가스 분위기 하에 있어서 플라즈마에로전 작용을 받는 환경하에서 사용한 경우에, 우수한 저항성을 나타낸다. 이 때문에, 장시간에 걸쳐서 플라즈마 에칭작업을 계속하여도, 챔버내의 파티클에 의한 오염이 적고, 고품질 제품을 효율좋게 생산하는 것이 가능하게 된다. 또 챔버내의 파티클에 의한 오염속도가 느리게 되기 때문에, 청정화 작업의 간격이 길게 되어, 생산성의 향상이 기대되며, 반도체 제조장치나 액정 디바이스 등의 분야에 있어서, 플라즈마 처리 용기내부재로서 극히 유효하다.

(57) 청구항의 범위

청구항 1

기재의 표면이  $Y_2O_3$  용사피막에 의하여, 피복되어 있는 것을 특징으로 하는 플라즈마처리 용기 내부재.

청구항 2

기재의 표면에, 언더코트로서 형성된 금속피막을 가지며, 그 언더코트상에는 롬코트로서 형성된  $Y_2O_3$  용사피막을 가진 것을 특징으로 하는 플라즈마처리 용기 내부재.

청구항 3

기재표면에, 언더코트로서 형성된 금속피막을 가지며, 그 언더코트상에는 중간층을 가지며, 그 중간층 상에는 롬코트로서 형성된  $Y_2O_3$  용사피막을 가진 것을 특징으로 하는 플라즈마처리 용기 내부재.

청구항 4

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 언더코트의 금속피막은 Ni 및 그의 합금, W 및 그 합금, Mo 및 그 합금, Ti 및 그 합금으로부터 선택된 어느것인가 1종 이상의 금속, 합금을 사용하여 50 내지 500  $\mu m$  두께로 형성된 피막인 것을 특징으로 하는 플라즈마처리 용기 내부재.

청구항 5

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 중간층은  $Al_2O_3$  또는  $Al_2O_3$ 와  $Y_2O_3$ 와의 혼합물을 층으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 플라즈마처리 용기 내부재.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 중간층은 언더코트 측에서는  $Al_2O_3$ 의 농도가 높고, 한편 롬코트 측에서는  $Y_2O_3$ 의 농도가 높은 경사능도를 가진 층으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 플라즈마처리 용기 내부재.

청구항 7

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,  $Y_2O_3$  용사피막은 기공율이 0.5 내지 10%, 막두께 50 내지 2000  $\mu m$ 의 피막인 것을 특징으로 하는 플라즈마처리 용기 내부재.

청구항 8

기재의 표면에,  $Y_2O_3$ 를 용사법으로 피복하여,  $Y_2O_3$  용사피막을 형성하는 것을 특징으로 하는 플라즈마처리 용기 내부재의 제조방법.

청구항 9

기재의 표면에, CVD법, PVD법 혹은 용사법의 어느 것인가 1종 이상의 표면처리법을 적용하여, 언더코트로서, Ni, W, Mo 또는 Ti 및 그 합금으로 이루어진 금속의 층을 피복하여, 그위 언더코트상에 롬코트로서,  $Y_2O_3$ 를 피복함으로써 복합층으로 하는 것을 특징으로 하는 플라즈마처리 용기 내부재의 제조방법.

청구항 10

기재의 표면에 CVD법, PVD법 혹은 용사법의 어느것인가 1종 이상의 표면처리법을 적용하여, Ni, W, Mo 또는 Ti 및 그 합금으로 이루어진 금속을 피복하여 언더코트를 형성하여, 이어서 그 언더코트 상에,  $Al_2O_3$  또는  $Al_2O_3$ 와  $Y_2O_3$ 와의 혼합물을 피복하여 중간층을 형성하여, 그후, 그 중간층상에,  $Y_2O_3$ 를 피복하여 롬코트를 형성하여 복합층으로 하는 것을 특징으로 하는 플라즈마처리 용기 내부재의 제조방법.